

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS INFANTIS POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

AUTORES: LEILA Y. YAMAKI¹; EDUARDO VICENTE²; MÔNICA C. R. CAMARGO³

Nº 10214

RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de carcinógenos químicos formados durante a combustão incompleta de matéria orgânica e os alimentos representam uma importante fonte de exposição humana a esses compostos. Como crianças são mais vulneráveis do que adultos aos riscos potenciais representados por esses contaminantes, qualquer informação a respeito de HPAs em alimentos deve ser investigada. Para atender a essa proposta foi desenvolvido e validado um método para separar, identificar e quantificar treze HPAs em alimentos infantis, de diferentes composições, comercializados na região de Campinas, SP. A metodologia empregada envolveu extração e pré-concentração dos HPAs em fase sólida (SPE) e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. O método apresentou limites de detecção e quantificação, respectivamente, entre 0,07-0,29 µg/kg e 0,12-0,48 µg/kg para as papinhas e de 0,02-0,61 µg/kg e 0,03-1,02 µg/kg para os cereais infantis. Recuperações acima de 70% foram obtidas para todos os compostos avaliados e as curvas de calibração se mostraram lineares dentro das respectivas faixas de trabalho ($R^2 > 0,999$). Apenas em uma amostra de papinha salgada foram detectados todos os HPAs analisados, totalizando 3,80 µg/kg. Embora os níveis de HPAs encontrados tenham sido relativamente baixos e possam não representar um risco à saúde, atenção deve ser dada as matérias-primas utilizadas durante a produção, de modo a evitar a presença de HPAs nessa categoria de alimentos.

1. BOLSISTA CNPq: Graduação em Química Mod. Tecnológica, IQ/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ leila.yamaki@gmail.com.br

2. COLABORADOR: Pesquisador, Centro de Ciência e Qualidade de Alimento-CCQA/ ITAL, Campinas, SP

3. ORIENTADOR: Pesquisador, Centro de Ciência e Qualidade de Alimento-CCQA/ ITAL, Campinas, SP.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of carcinogenic compounds formed during incomplete combustion of organic matter and food is a significant source of PAHs to which humans are exposed. As infants are more vulnerable than adults to the potential health risk of these contaminants, any information regarding PAHs contamination in food for this group of consumers should be addressed. In the present study the 13 PAHs identified as being genotoxic and carcinogenic by the JECFA were evaluated in different kinds of baby foods, commercially available in Brazil. For this purpose 96 samples divided in cereal, vegetable and fruit based were collected. A solid phase extraction (SPE) method for sample clean-up and pre-concentration step, followed by reversed-phase high performance liquid chromatography with fluorescence detection was proposed. The method provides detection and quantification limits between 0.07-0.29 µg/kg and 0.12-0.48 µg/kg, respectively for soups and between 0.02-0.61 µg/kg and 0.03-1.02 µg/kg for cereals based. Recoveries over 70% were obtained and the calibration curves were linear at the tested ranges ($R^2 > 0.999$). Only one sample presented all 13 PAHs analyzed, totalizing 3.80 µg/kg. Although the levels of PAHs found were relatively low and may not be harmful to human health, attention must be given to the raw material likewise during the manufacturing process, in order to avoid the presence of PAHs in this food category.

1. INTRODUÇÃO

A formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em alimentos tem sido objeto de preocupação nos últimos anos, pois está diretamente relacionado com a segurança alimentar. Os HPAs representam uma importante classe de carcinógenos químicos que fazem parte do dia a dia do homem em função da poluição ambiental, exposição ocupacional e da alimentação. As principais fontes responsáveis pela presença desses contaminantes em alimentos e bebidas são as fontes naturais, a poluição, alguns tipos de processamentos (defumação, secagem, torrefação) e materiais de embalagens (WHO, 2005), o que faz com que esses compostos estejam presentes diferentes grupos de alimentos e bebidas incluindo vegetais, frutas, carnes, café, chá, óleos e gorduras, grãos, alimentos grelhados, torrados e de origem marinha (Camargo e Toledo 2002, Camargo & Toledo, 2003; Tfouni et al., 2009; Ciecierska & Obiedzinski, 2010). O Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares (JECFA) durante sua 64^a reunião, realizada em fevereiro de 2005, após revisar e avaliar as informações toxicológicas de 33 HPAs, concluiu que treze, os quais são objetos de estudo no presente trabalho, são comprovadamente carcinogênicos e genotóxicos. Assim, visando proteger a saúde pública, a Comunidade Européia

estabeleceu limites máximos para o benzo(a)pireno em alguns alimentos, entre eles, aqueles destinados a lactentes e crianças (1,0 µg/kg) (CEC, 2005). A falta de dados quanto à ocorrência em alimentos, da maioria dos HPAs apontados pelo JECFA como genotóxicos e carcinogênicos, direcionou o Comitê a recomendar que esforços fossem orientados no sentido de coletar dados referentes a esses HPAs, de modo que se possa avaliar o risco para o homem decorrente da exposição contínua a esses compostos. No entanto, para avaliar o nível de contaminação de um produto é necessário que metodologias analíticas estejam disponíveis e que laboratórios estejam preparados para executar rotineiramente essas análises. Ainda, de acordo com o JECFA, não existe metodologia analítica disponível para a maioria dos dibenzopirenos e o 5-metilcriseno. A literatura científica também carece da concentração conjunta de HPAs em amostras individuais de alimentos e bebidas. Além disso, pouca atenção tem sido dada para os alimentos infantis e para o leite materno quanto à contaminação por HPAs. Na última avaliação feita pelo comitê, constatou-se que uma criança, em função de seu menor peso, pode estar sujeita a uma exposição em torno de 2 a 2,5 vezes maior do que um adulto. Essa abordagem é muito importante e se faz necessária, uma vez que nos primeiros anos de vida a dieta se restringe basicamente ao leite e a formulações lácteas (WHO, 2005). Dessa forma, o presente estudo tem por objetivos avaliar e caracterizar a contaminação de alimentos pelos HPAs benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, dibenzo(a,e)pireno, dibenzo(a,h)pireno, dibenzo(a,i)pireno, dibenzo(a,l)pireno, indeno(1,2,3, cd-pireno) e 5-metilcriseno. Para tanto foi desenvolvida e validada uma metodologia para a análise dos compostos de interesse em amostras de papinhas salgadas, papinhas doces e cereais infantis.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram adquiridas no comércio de Campinas, SP, 93 amostras de diferentes composições de papinhas salgadas, papinhas doces e cereais infantis (para preparo e pronto para beber), de dois a três lotes de cada tipo, de acordo com a disponibilidade no comércio, em períodos distintos entre 2009 e 2010. Para a análise, a metodologia foi dividida em duas etapas: extração com hexano e dimetilformida (DMF)-água (9:1, v/v) e pré-concentração da amostra utilizando extração em fase sólida (SPE) com cartuchos Sampliq C18 500mg/3 mL (Agilent Technologies) para as papinhas e Sep-Pak C18 500mg/3 mL (Waters) para os cereais. A determinação dos HPAs foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, coluna Vydac C18 (201 TP), 25 cm x 4,6 mm d.i., 5µm, à 30 °C. Os HPAs foram separados utilizando-se gradiente linear composto

de acetonitrila-água, com a composição de acetonitrila variando de 70 a 75% em 20 minutos, de 75 a 100% de 20 a 35 minutos, permanecendo em 100% até 55 minutos, a uma vazão de 1,0 mL/min. A detecção foi por fluorescência com programação dos comprimentos de onda de excitação e emissão (Tabela 1). A quantificação foi feita por padronização externa. O método foi validado utilizando-se os parâmetros de precisão, recuperação, linearidade e sensibilidade (limites de detecção e quantificação).

TABELA 1. Programação dos comprimentos de onda de emissão e excitação.

Tempo (min)	Excitação (nm)	Emissão (nm)	HPA detectado ¹
0,01	268	398	B(a)A, Cri, 5MeCri
16,70	312	507	B(j)F
18,20	290	430	B(b)F, B(k)F, B(a)P, D(al)P, D(ah)A
32,40	300	500	Indeno
34,90	290	410	D(ae)P, D(ai)P
45,00	304	457	D(ah)P

¹B(a)A: benzo(a)pireno; Cri: criseno; 5MeCri: 5-metilcriseno; B(j)F: benzo(j)fluoranteno; B(b)F: benzo(b)fluoranteno; B(k)F: benzo(k)fluoranteno; B(a)P: benzo(a)pireno; D(al)P: dibenzo(al)pireno; D(ah)A: dibenzo(ah)antraceno; Indeno: indeno(1,2,3, cd-pireno); D(ae)P: dibenzo(ae)pireno; D(ai)P: dibenzo(ai)pireno; D(ah)P: dibenzo(ah)pireno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os valores mínimos e máximos obtidos para a soma dos HPAs avaliados em amostras de papinha salgada e cereais infantis. Entre as papinhas, os HPAs foram encontrados em 28 das 68 amostras analisadas, sendo que destas, 22 são papinhas salgadas. Nas amostras identificadas pelas letras H, I e K, os valores máximos de HPAs obtidos (5,61; 3,68 e 4,24 µg/kg, respectivamente) são considerados relativamente altos, sendo que a amostra H apresentou em um dos lotes todos os HPAs estudados. As papinhas doces praticamente não se mostraram contaminadas. Entre as amostras selecionadas, apenas em um lote os teores de HPAs totais variam entre não detectado e 1,83 µg/kg. Em relação aos cereais infantis, a contaminação observada nos produtos prontos para beber foi relativamente maior do que nos produtos em pó. As diferenças entre os alimentos infantis doces e salgados, assim como naqueles a base de cereais se deve provavelmente as respectivas composições. Acredita-se que em todos os produtos a seleção das matérias-primas utilizadas, em função principalmente do público a que se destina, é extremamente rigorosa. No entanto, nas amostras salgadas é utilizado óleo vegetal, produto rico em HPAs. Já nos de cereais, a origem dos compostos pode ser resultado da

contaminação ambiental da matéria-prima empregada. Considerando-se o benzo(a)pireno para fins comparativos, nenhum produto avaliado apresentou teores superiores ao estabelecido pela Comunidade Européia, que é de 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

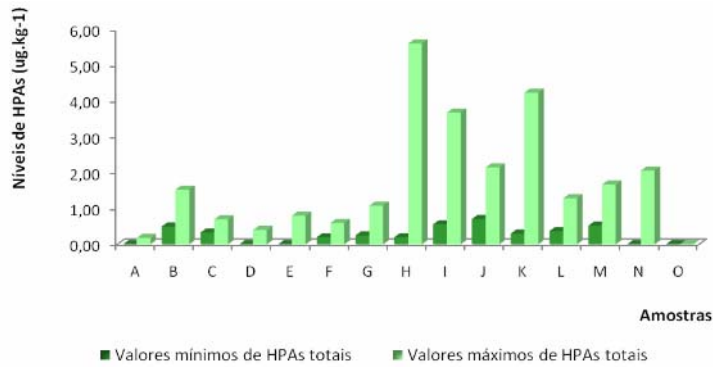
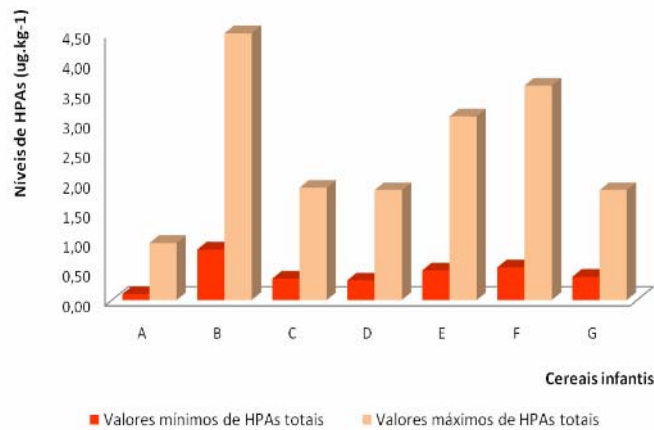


FIGURA 1. Níveis mínimos e máximos de HPAs ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) em amostras de papinhas salgadas.



Amostras A, B, C e D: produtos em pó

Amostras E, F e G: produtos prontos para beber

FIGURA 2. Níveis mínimos e máximos de HPAs ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) em amostras de cereais infantis.

CONCLUSÃO

O método apresentou bons resultados de recuperação, precisão e limite de quantificação para a maioria dos HPAs analisados. Todo o procedimento (incluindo a

SPE e análise cromatográfica) requer, aproximadamente, 90 minutos. Isto, aliado a menor quantidade de solvente, de descarte de resíduos e exposição do analista, o torna adequado para análises de rotina. Em relação à contaminação dos produtos avaliados, embora os níveis de HPAs determinados tenham sido relativamente baixos e possam não representar risco à saúde humana, atenção deve ser dada tanto para as diferentes matérias-primas utilizadas na fabricação desses produtos, quanto para o processamento dos mesmos, de modo a evitar a presença de HPAs nessa categoria de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 5, n. 76, p. 19-26, 2002.
- CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, v.14, n.1, p.49-53, 2003.
- CEC – The Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) N° 208/2005 de 4 de fevereiro de 2005. **Official Journal of European Union**, p.3 8.2.2005.
- CIECIERSKA, M.; OBIEDZINSKI, M.W. polycyclic aromatic hydrocarbons in infant formulae, follow-on formulae and baby foods available in the Polish market. **Food Control**, v. 21, p.1166-1172, 2010.
- Tfouni, S.A.V.; Souza, N.G.; Neto, M.B.; Loredó, I.S.D.; Leme, F.M., Furlani, R.P.Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sugarcane juice. **Food Chemistry**, v.116,n.1,p. 291-394, 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. Rome: WHO, 47p, 2005.